

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-226408

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 27/057
23/22
23/28
23/30
23/31

B 0 1 J 27/057
23/22
23/28
23/30
23/31

Z
Z
Z
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-35683

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 渡辺 展

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 牛窪 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 金属酸化物触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属を原料として金属酸化物触媒を得ること。

【解決手段】 元素M (Mはテルル、アンチモンおよびビスマスから選ばれた1種以上) および元素N (Nはモリブデン、タングステンおよびバナジウムから選ばれた1種以上) を含む酸化物触媒を調製するに際し、溶媒中で元素Nを含むオキシメタレートと金属Mとを反応させることにより得られた、元素Mと元素Nとを含む溶液を用いることを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 元素M（Mはテルル、アンチモンおよびビスマスから選ばれた1種以上）および元素N（Nはモリブデン、タングステンおよびバナジウムから選ばれた1種以上）を含む酸化物触媒を調製するに際し、溶媒中で元素Nを含むオキシメタレートと金属Mとを反応させることにより得られた、元素Mと元素Nとを含む溶液を用いることを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項2】 溶媒中で元素Nを含むオキシメタレートと金属Mとを反応させるにあたり、酸化剤を添加することを特徴とする請求項1に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項3】 Mがテルルまたはアンチモンである請求項1または2に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項4】 元素Nを含むオキシメタレートがパラモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、またはメタタングステン酸アンモニウムであることを特徴とする請求項1ないし3いずれか1項に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項5】 金属酸化物触媒が実験式(1)で表される複合酸化物触媒であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

【数1】 $M_o_a V_b X_c Y_x O_n$ (1)

(式中、Xは、Teおよび/またはSb、Yは、Sb、Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ce、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属元素を表し、 $a=1$ とすると、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ であり、nは他の元素の酸化状態によって決定される値である)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合酸化物触媒の製造方法に関する。詳しくは、気相接触酸化反応に使用される、複合酸化物触媒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】テルルあるいはアンチモン、ビスマスを必須成分として含有する複合酸化物としては、触媒分野、とくに部分酸化触媒として従来から広くその存在が知られている。特開平9-157241号の明細書は450℃以下の温度に於けるプロパンからアクリロニトリルへのアンモ酸化反応について開示している。

【0003】パラフィンのような不活性な物質を比較的低い温度で気相接触酸化し、工業的に有用な不飽和ニトリル、不飽和カルボン酸などを製造する触媒を再現性よく調製するためには、触媒原料の選択が重要である。一

2

般に、金属複合酸化物触媒の調製には、原料塩類を均一に混合する必要性から、水または有機溶媒に可溶性の原料を溶媒に溶解した溶液を混合し、乾燥、焼成する方法が用いられる。この方法が用いられない場合は、固相にて高温で原料金属あるいは酸化物を反応させる方法が用いられるが、均一な水溶液から調製されたものと比較して、表面積等の物理的な性質が異なったり、生成する複合酸化物の構造が異なるなどの理由により、触媒としての性能が劣る場合が多い。したがって、従来は工業的な規模で触媒を製造するにあたり、水または有機溶媒に溶解性の原料の入手が困難な場合には、しばしば原料金属を硝酸等の鉍酸に溶解して用いる必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特にテルル、アンチモン、ビスマスは接触部分酸化反応用触媒の必須元素として知られているにも関わらず、安価かつ工業規模の入手が容易な溶解性の化合物が存在せず、しばしば、触媒の性能が優れていても工業規模の実施には十分な経済性が確保できなかったり、本来の活性が十分に発揮されない場合がある。また、鉍酸の使用は触媒製造施設の腐食、触媒原料中に存在するアンモニウムイオンなどと化合して爆発性の化合物を形成する、触媒の熱処理時に有害なガスを発生する、などの理由により望ましくない。鉍酸に溶解後、イオン交換、分離精製等により、硝酸根、硫酸根等を含まない水溶性の化合物のみを取り出す方法もあるが、実施に要する設備、費用の点で触媒製造の一環として行うのは非常に困難である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を鑑み、金属Mを原料とする気相接触酸化反応触媒の製造方法について鋭意検討を重ねた結果、固体状態の金属Mをオキシメタレートを溶解した液と接触させて得られた溶液を原料として用いることにより、容易に触媒を製造することができるを見出し、本発明に到達したものである。すなわち、本発明の要旨は、元素M（Mはテルル、アンチモンおよびビスマスから選ばれた1種以上）および元素N（Nはモリブデン、タングステンおよびバナジウムから選ばれた1種以上）を含む酸化物触媒を調製するに際し、溶媒中で元素Nを含むオキシメタレートと金属Mとを反応させることにより得られた、元素Mと元素Nとを含む溶液を用いることを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法に存する。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。金属Mにおいて、Mは、テルル、アンチモンおよびビスマスから選ばれた1種以上を示し、好ましくはテルルおよびアンチモン、さらに好ましくはテルルまたはアンチモンである。元素Nとしては、モリブデン、タングステンおよびバナジウムから選ばれた1種以上を示し、好ましくはモリブデンあるいはバナジウムである。

(3)

【0007】元素Nを含むオキソメタレートとしては、パラモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、モリブデン酸、バナジン酸、リンモリブデン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸等が挙げられ、パラモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウムが好ましく用いられる。

【0008】溶媒としては、水、エチレングリコール、エタノール、メタノールなどのアルコール類あるいはアセトン、エーテルなどの含酸素有機溶媒が挙げられるが、水が好ましく用いられる。元素Nを含むオキソメタレートと固体状態の金属Mとの溶媒中での反応は、まず、溶媒にオキソメタレートを溶解させ、ついで、固体状態の金属Mを投入し、溶液を加温することにより、元素Mと元素Nとを含む溶液を得ることができる。オキソメタレート以外に酸化剤が存在しない場合であっても、オキソメタレート自身が酸化剤となり、金属Mが酸化され、溶解する。

【0009】元素Nを含むオキソメタレートと金属Mとの添加割合は、金属M：元素Nのモル比で、通常1：0.01～1：100である。元素Nを含むオキソメタレート以外の酸化剤を用いない場合、金属M：元素Nの原子比は、Mがテルルの場合は1：6～1：100、Mがアンチモンの場合1：5～1：100の範囲が好ましい。元素Nの割合が少なすぎると十分な溶解速度が得られず、一方元素Nの割合が多すぎると所望の元素比の触媒を得ることが困難となり好ましくない。

【0010】元素Nを含むオキソメタレートと金属Mとを溶媒中に溶解させるに当たり、反応系中に酸化剤を添加することにより、元素Mの溶解量を増大させたり、溶解に要する時間を短縮したりすることが可能である。酸化剤としては、常圧または加圧された空気、常圧または加圧された酸素、オゾン、過酸化水素などの無機過酸化物、有機過酸化物などが挙げられ、取り扱いの容易さの点で酸素、過酸化水素、オゾンが好ましい。

【0011】元素Nを含むオキソメタレートの存在により、金属Mの酸化・溶解が著しく促進される理由は充分には明らかではないが、オキソメタレート自身の酸素が活性化されていること、酸化剤が添加された場合にはオキソメタレートが酸化剤と化合し、活性化された酸素種を形成するなどして速やかにMを酸化し、さらに、Mの酸化により生じたイオン M^{n+} が速やかに共存するオキソメタレートとヘテロポリオキソメタレートを形成するため溶解が容易になるものと推定される。例えば、アンチモンの場合、他の方法でアンチモンを含む水溶液を得ることが困難であるのは、アンチモン酸は水溶液中では非常に重合し易く、速やかに不溶性の酸化物あるいは水酸化物の沈殿を生じるためである。本発明者らは水中で金属アンチモン、三酸化アンチモン等の水に不溶性の

4

アンチモン原料をオキソメタレートで酸化することにより、解離したアンチモン酸等を生成せしめ、重合により不溶性の固体物質へ変化する前に、モリブデン、バナジウム等のオキソメタレートを配位させることにより安定化して触媒製造に適したアンチモンを含む均一な安定溶液を得ることが出来ると考えている。

【0012】本発明で得られる溶液状態での含アンチモン物質の構造は充分には明らかでないが、Y. Sasakiら (Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1988, C44, 1879-1881) の報告によるアンチモンをヘテロ原子、モリブデンをポリ原子とするヘテロポリアニオン、あるいは、J. Lemerleら (Nouveau Journal De Chimie, 1987, 11, 265-270 および Canadian Journal of Chemistry, 1990, 68, 36-40) の報告しているような、アンチモンとバナジウムあるいはモリブデンのオキソ酸が縮合した水溶性の無機ポリマーを形成している可能性がある。

【0013】このように水溶液中で異種の金属元素の酸素酸が縮合した構造を形成させることは、異なる元素の相互作用を容易にするため、アルカンの接触酸化反応に用いられるような高度に活性化され、かつ複雑な機能を有することを要求される金属酸化物触媒を製造するにあたり、非常に重要な条件であると考えられる。このようにして得られた元素Mと元素Nとを含む溶液には、所望の触媒組成となるように、他の触媒成分を含む化合物や元素Mを含む化合物、元素Nを含む化合物などを溶解または懸濁させ、得られた溶液またはスラリーを乾燥、焼成することにより、金属酸化物触媒が得られる。

【0014】他の触媒成分を含む化合物としては、オキソ酸塩類、カルボン酸塩類、ハロゲン化アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物、アセチルアセトナート類、アルコキシド等を使用することができる。元素Mを含む化合物としては、テルル酸、二酸化テルル、三酸化テルル、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三酸化ビスマス、水酸化ビスマス、五酸化ビスマスなどが、元素Nを含む化合物としてはオキソ酸塩類、酸化物などが挙げられる。

【0015】乾燥は、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、真空乾燥法で行われる。焼成は、通常、窒素雰囲気下、温度350～700℃、時間0.5～30hrの範囲で行われる。本発明の製造方法により得られる触媒は、元素M (Mはモリブデン、タングステンおよびバナジウムから選ばれた1種以上) と元素N (Nはテルル、アンチモンおよびビスマスから選ばれる1種以上) をともに含む金属酸化物触媒である。

【0016】本発明の製造方法により得られる金属酸化

(4)

5

物触媒は、炭化水素の接触酸化反応による有機化合物の製造に利用される。炭化水素の気相接触酸化反応とは、炭化水素を酸素と気相接触酸化させるものであるが、酸素の他にアンモニアや水蒸気が反応系に存在する反応も含まれ、含酸素有機化合物、脱水素化有機化合物、ニトリル類などの各種の有機化合物の製造に利用される。

【0017】本発明の製造方法により得られた金属酸化物触媒のうち、特に、モリブデン、バナジウム、テルルおよび／またはアンチモンをともに含有する触媒（Mo-V-Te (Sb) 含有触媒）は炭化水素の中でも反応性の低いアルカンの部分酸化反応においても優れた触媒活性を有し、気相接触酸化反応の条件を適宜選択することにより、アクリロニトリル等のニトリル類の製造（特開平2-257、5-148212、5-208136、9-157241）、アクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸類の製造（特開平6-287184）等の種々の反応に好適に使用される。特に、実験式（1）で表される触媒組成が好ましく使用される。

【0018】

【数2】 $\text{Mo}_a \text{V}_b \text{X}_c \text{Y}_x \text{O}_n$ (1)

【0019】式中、XはTeまたはSbの中から選ばれた少なくとも一種の元素、Yは、Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ce、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属元素を表し、 $a=1$ とするとき、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、好ましくは $0.1 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 < c \leq 1$ 、好ましくは $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq x \leq 1$ であり、好ましくは $0.01 \leq x \leq 0.6$ 、 n は他の元素の酸化状態によって決定される値である。また、実験式（1）のうち、次に示す実験式（2）、実験式（3）で表されるものが、アルカンの酸化反応に好ましく用いられる。

【0020】

【数3】 $\text{Mo}_a \text{V}_b \text{Te}_c \text{Y}_x \text{O}_n$ (2)

$\text{Mo}_a \text{V}_b \text{Sb}_c \text{Y}_x \text{O}_n$ (3)

【0021】本発明の方法で得られた金属酸化物は単独で触媒として使用できるが、本発明の方法で得られた金属酸化物とSi、Al、Zr、Ti、アルカリ土類金属の一種以上の酸化物などの担体成分とを同一粒子内に含んだ状態で使用してもよい。さらに、金属酸化物を含む粒子と、Si、Al、Zr、Ti、アルカリ土類金属の一種以上の酸化物からなる粒子とが混合した状態で反応に使用してもよい。

【0022】酸化反応の原料の炭化水素としては、炭素数3～8のアルカンまたはアルケン、炭素数6～12の芳香族化合物などが挙げられる。その反応例としては、アルカン又はアルケンのアンモ酸化反応によるニトリルの製造（例えば、プロパンまたはプロペンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造、イソブタンまたはイソ

6

ブテンのアンモ酸化によるメタクリロニトリルの製造等）、アルカンまたはアルケンの部分酸化反応による不飽和カルボン酸の製造（例えばプロパンまたはプロペンからのアクリル酸の製造、イソブタンまたはイソブテンからのメタクリル酸の製造等）、アンモニア存在下でのアルカンまたはアルケンの部分酸化反応によるニトリルと不飽和カルボン酸の同時製造（例えばプロパンからのアクリロニトリルとアクリル酸の同時製造）、飽和カルボン酸の酸化脱水素反応（たとえばイソ酪酸からのメタクリル酸製造）、炭化水素の酸化脱水素（例えばエタンからエチレン、プロパンからプロペン、ブテンからブタジエンの製造等）、各種炭化水素の部分酸化反応による酸無水物の製造（例えば、ナフタレン又はキシレンからの無水フタル酸、ブタンまたはブテンからの無水マレイン酸の製造等）などがある。

【0023】本発明の製造方法で得られる式（1）で示される金属酸化物触媒における炭化水素の気相接触酸化反応の条件としては、アルカンの部分酸化反応の場合、該触媒は500℃以下の比較的低温下においてもアルカンの部分酸化活性が高いという特性を有するので、反応温度は300～500℃、好ましくは350～480℃、気相反応におけるガス空間速度（SV）は100～10000 hr⁻¹、好ましくは300～6000 hr⁻¹の範囲であり、反応の圧力はとくに制限されない。また希釈ガスとして、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを用いることもできる。反応は、固定床、流動層のいずれも採用できるが、流動層がより温度制御が容易である。また、反応に不活性な酸化物粒子を反応系内に存在させることにより、流動層における反応熱の除去を更に容易にすることができる。

【0024】本発明の製造方法で得られる式（1）で示される金属酸化物触媒は、アルカンのアンモ酸化によるニトリルの製造、特にプロパンからのアクリロニトリルの製造に有効である。この場合、反応供給ガスにおいて、酸素はプロパンに対して0.2～4モル倍、アンモニアはプロパンに対し0.1～3倍モルの範囲が好適である。

【0025】また、本発明の製造方法で得られる式

（1）で示される金属酸化物触媒は、アルカンの部分酸化により不飽和カルボン酸、特にプロパンの部分酸化反応により高収率でアクリル酸を得ることができる。反応原料ガスとしては、プロパン、酸素含有ガスを使用するが、更に水蒸気を用いるのが好ましく、炭酸ガス等の生成を抑制しアクリル酸の選択率を更に高めることができる。また、本発明の製造方法で得られる式（1）で示される金属酸化物触媒は、アンモニア存在下でのプロパンの部分酸化反応の反応条件、特にプロパンに対するアンモニア、酸素のモル比、反応温度などを制御することによりアクリロニトリルとアクリル酸を同時に製造することも可能である。

(5)

7

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はその主旨を超えない限りにおいてこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例におけるプロパン転化率(%)、アクリロニトリル選択率(%)、アクリロニトリル収率(%)はそれぞれ以下の式で示される。

プロパン転化率(%) = (消費プロパンのモル数 / 供給プロパンのモル数) × 100

アクリロニトリルの選択率(%) = (生成アクリロニトリルのモル数 / 消費プロパンのモル数) × 100

アクリル酸の選択率(%) = (生成アクリル酸のモル数 / 消費プロパンのモル数) × 100

【0027】<実施例1>実験式 $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.23}\text{O}_n$ で表される金属酸化物触媒を次のように調製した。パラモリブデン酸アンモニウム5.89gを水30mlに溶解し、テルル粉末(粒径約150ミクロン)0.979gを室温で懸濁させた。これに35%過酸化水素水溶液2.28gを添加し、攪拌しながら70℃に加熱した。過酸化水素滴下と同時に溶液は無色から黄色に変わった。加熱攪拌を続けると、テルルは完全に溶解し、溶液は無色となった。溶解後にメタバナジン酸アンモニウム1.17gを加え、均一溶液としたのち、シュウ酸ニオブアンモニウム1.8gを水20mlに溶解したものを添加し、乾燥して乾燥固体を得た。この乾燥固体を約300℃でアンモニア臭がなくなるまで処理した後、窒素気流中で600℃で2時間焼成し、金属酸化物触媒を得た。金属酸化物触媒を、固定床反応器に充填し、プロパン/アンモニア/空気のモル比が1/0.3/4である反応ガス流通下、空間速度(SV)約5000hr⁻¹の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0028】<実施例2>実験式 $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.23}\text{O}_n$ で表される金属酸化物触媒を次のように調製した。パラモリブデン酸アンモニウム5.89gおよびメタバナジン酸アンモニウム1.17gを水60mlに溶解し、テルル粉末(粒径約150ミクロン)0.979g懸濁させた。この懸濁液を攪拌しながら、還流を行った。該懸濁液は直ちにモリブデンあるいはバナジウムのオキシメタレート還元を示す紺色を呈した。この懸濁液に空気を毎分100mlの流量で吹き込みつつ、還流を行った。20時間後、テルル粉末が全て溶解したのを確認した後、シュウ酸ニオブアンモニウム1.8gを水20mlに溶解したものを添加し、乾燥して乾燥固体を得た。この乾燥固体を約300℃でアンモニア臭がなくなるまで処理した後、窒素気流中で600℃で2

8

時間焼成し、金属酸化物触媒を得た。金属酸化物触媒を、固定床反応器に充填し、プロパン/アンモニア/空気のモル比が1/0.3/4である反応ガス流通下、空間速度(SV)約3300hr⁻¹の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0029】<実施例3>実験式 $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.23}\text{O}_n$ で表される金属酸化物触媒を次のように調製した。実施例2において、空気を吹き込まずに20時間還流を行った以外は、実施例2と同様の方法で調製を行った。実施例2と同一の反応条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0030】<実施例4>実験式 $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_n$ で表される金属酸化物触媒を次のように調製した。パラモリブデン酸アンモニウム5.89gを水30mlに溶解し、アンチモン粉末(粒径約100ミクロン)0.61gを室温で懸濁させる。35%過酸化水素水溶液3gを添加し、攪拌しつつ70℃に加熱した。過酸化水素滴下と同時に溶液は無色から黄色に変わるが、加熱攪拌を続けると、アンチモンは全て溶解し、完全に均一な無色の溶液となった。溶解後にメタバナジン酸アンモニウム1.17gを加え、均一溶液としたのち、シュウ酸ニオブアンモニウム0.75gを水10mlに溶解したものを添加し、乾燥して乾燥固体を得た。該乾燥固体を約400℃で処理した後、窒素気流中で600℃で2時間焼成し、金属酸化物触媒を得た。該金属酸化物触媒を、固定床反応器に充填し、プロパン/アンモニア/空気のモル比が1/0.3/4である反応ガス流通下、空間速度(SV)約3300hr⁻¹の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0031】<比較例1>実験式 $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.23}\text{O}_n$ で表される金属酸化物触媒を次のように調製した。パラモリブデン酸アンモニウム5.89gおよびメタバナジン酸アンモニウム1.17gを水60mlに溶解し、テルル粉末(粒径約150ミクロン)0.979g懸濁させ、直後にシュウ酸ニオブアンモニウム1.8gを水20mlに溶解したものを添加し、速やかに乾燥して乾燥固体を得た。実施例2のような溶液の変色は観察されなかった。該乾燥固体を約300℃でアンモニア臭がなくなるまで処理した後、窒素気流中で600℃で2時間焼成し、金属酸化物触媒を得た。該金属酸化物触媒を、固定床反応器に充填し、プロパン/アンモニア/空気のモル比が1/0.3/4である反応ガス流通下、空間速度(SV)約3300hr⁻¹の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

(6)

9
表1

10

	反応温度 (℃)	プロパン転化率 (%)	選 択 率	
			アクリロニトリル (%)	アクリル酸 (%)
実施例1	410	24.9	58.6	12.4
実施例2	420	26.4	60.2	9.8
実施例3	430	22.2	62.3	2.3
実施例4	410	29.6	56.6	4.1
比較例1	400	0.4	0	0

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、製造設備の腐食や有害な物質の発生の原因となる鉱酸や有機溶剤、あるいは触

媒製造を困難にする酒石酸等の物質を用いることなく、金属を原料として金属酸化物触媒を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

B 0 1 J 23/64
23/88
23/89
C 0 7 B 61/00
// C 0 7 C 57/05
253/24
255/08

3 0 0

B 0 1 J 23/64 Z
23/88 Z
23/89 Z
C 0 7 B 61/00 3 0 0
C 0 7 C 57/05
253/24
255/08